

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

---

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Doc. 1-1 on ss 3 from WPIL using MAX

©Derwent Information

## Drying wetting, washing and/or cleaning agent or component - with superheated steam, allowing regulation of e.g. bulk density

Patent Number : WO9315811

International patents classification : B01D-001/18 B01D-005/00 B01F-017/00 C11D-001/12 C11D-011/00 C11D-011/02 C11D-017/00 F26B-003/00 F26B-003/08 B01D-053/26 B01J-002/02 B01J-002/16 C01B-033/20 C11D-011/04 C11D-017/06 F26B-003/12 F26B-021/04 F26B-025/00

### • Abstract :

WO9315811 A In drying wet wetting, washing and/or cleaning agents (IA) and/or components (IB) of these and their aq. solns. and/or suspensions with superheated steam (II), which is recycled after removing the fraction of water vapourised in the drying stage, (II) leaves the drying zone at a temp. of min. 150 (esp. min. 180) deg.C and the internal pressure of the (II)-filled system is at or esp. above normal to prevent air entering, e.g. at sites of damage, the internal pressure pref. being under ca. 50 mbar gauge.

(I) may be zeolite cpds., esp. NaA zeolite. Pref. the starting material is spray dried through nozzle(s), e.g. with rotating discs, and the inlet temp. (Ti) of (II) is min. 250 deg.C. To produce high bulk density, Ti is min. 325, esp. min. 350 deg.C and the amt. (Wv) of water vapourised is min. 300 (esp. min.) 400 kg/m<sup>2</sup>.h w.r.t. the cross-section of the drying zone. To produce the bulk density, Ti is max. 280 deg.C and Wv is 100-250 kg/m<sup>2</sup>.h. In both cases, the (II) throughput is 1.0-4.0 (pref. 1.5-3.0, esp. 1.8-2.5) m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.s.

Additives (III) may be incorporated in the incompletely dry prod. to bind the residual water (partly), so that the dry prod. has storage-stable bulk and free-running property and (III) pref. are (partly) added to the aq. soln. or suspension before drying.

ADVANTAGE - (I) with the required properties, e.g. bulk density, can be produced by using suitable operating parameters. (Dwg.0/0)  
US5536430 A The process of producing anionic surfactant concentrates contg. at least about 35% by wt. of anionic surfactant in the form of solid, free-flowing powders or granules having an absorbent porous inner structure and an apparent density of from about 150 to about 370 g/l., comprising preparing aqueous solutions, emulsions or suspensions of the surfactant concentrates and drying the aqueous solutions, emulsions or suspensions of the surfactant concentrates with a drying medium consisting of superheated steam. (Dwg.0/0)

US5544427 A A process for the production of pourable and free flowing granules for use as wetting agents, detergents or cleaning products comprising:

a) drying an aqueous solution or suspension of materials selected from the group consisting of wetting agents, detergents, cleaning products and mixtures thereof, in a drying vessel using a hot gas stream of superheated steam to form granules thereof,

b) terminating step a) before said granules are damaged by heat,

c) freeing said hot gas stream from entrained particles of said materials by means of filters, and

d) exposing said filters to bursts of superheated steam to remove any particles of said materials from said filters. (Dwg.0/2)

US5637560 A A process for the production of wetting-, washing- or cleaning-active anionic surfactant salts comprising reacting inorganic or organic bases with anionic surfactant intermediates containing hydrophilic negatively charged groups attached to hydrophobic groups by combining a spray of the bases and the anionic surfactant intermediates to form salts of the anionic surfactant intermediates selected from the group consisting of carboxylates, sulphates, sulphonates, phosphates and phosphonates, and then introducing the spray into an inert gas phase consisting of superheated steam whereby the spray is at least partly dried.

### • Publication data :

Patent Family : WO9315811 A1 19930819 DW1993-34 B01D-001/18 Ger 34p \* AP: 1993WO-EP00264 19930204 DSNW: AU BB BG BR CA CZ FI HU JP KP KR LK MG MN MW NO PL RO RU SD SK US DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL OA PT SE  
ES2079981 T3 19960116 DW1996-10 B01D-005/00 FD: Based on EP-625924 AP: 1993EP-0917376 19930204  
ES2110596 T3 19980216 DW1998-13 C11D-011/00 FD: Based on EP-626005 AP: 1993EP-0903932 19930209

US5637560 A 19970610 DW1997-29 C11D-011/02 9p  
AP: 1993WO-EP00262 19930204; 1994US-0284699 19941012; 1996US-0613395 19960311  
RU2113455 C1 19980620 DW1999-53 C11D-001/12 AP: 1994RU-0041833 19930209  
US5536430 A 19960716 DW1996-34 C11D-011/00 12p FD: Based on WO9316165 AP: 1993WO-EP00302 19930209; 1994US-0290860 19941012  
US5544427 A 19960813 DW1996-38 F26B-003/08 9p FD: Based on WO9315812 AP: 1993WO-EP00265 19930204; 1994US-0284694 19940812  
DE4206050 A1 19930902 DW1993-36 C11D-001/12 9p AP: 1992DE-4206050 19920227  
AU9334530 A 19930903 DW1994-01 C11D-011/00 FD: Based on WO9316164 AP: 1993AU-0034530 19930204  
AU9334532 A 19930903 DW1994-01 B01D-001/18 FD: Based on WO9315811 AP: 1993AU-0034532 19930204  
AU9334960 A 19930903 DW1994-01 C11D-011/00 FD: Based on WO9316165 AP: 1993AU-0034960 19930209  
DE4206495 A1 19930909 DW1993-37 C11D-011/02 11p AP: 1992DE-4206495 19920302  
DE4206521 A1 19930909 DW1993-37 C11D-011/00 14p AP: 1992DE-4206521 19920302

### • Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (HENK ) HENKEL KGAA  
(HENK ) HENKEL KG  
(COGN-) COGNIS GES BIO & UMWELTTECHNOLOGIE MBH  
Inventor(s) : FUES J; RAEHSE W; BECK W; WELPER S;  
GRUBER B; PAATZ K; PATTBURG H; POLY W; SYLDATH A;  
JUNG D; FUES JF; SONNEMANN D; KOCH O; VOGLER R;  
FUS J; REZE W

---

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

CN1076383 A 19930922 DW1994-25 B01F-017/00 AP:  
1993CN-0101459 19930211  
CN1076482 A 19930922 DW1994-25 C11D-011/02 AP:  
1993CN-0101454 19930211  
DE4208773 A1 19930923 DW1993-39 F26B-003/00 11p AP:  
1992DE-4208773 19920319  
CN1076721 A 19930929 DW1994-26 C11D-011/02 # AP:  
1993CN-0101453 19930211  
CN1076722 A 19930929 DW1994-26 C11D-011/02 AP:  
1993CN-0101457 19930211  
CN1076723 A 19930929 DW1994-26 C11D-017/00 AP:  
1993CN-0101455 19930211  
TW-234142 A 19941111 DW1995-04 C11D-011/02 AP:  
1993TW-0101639 19930305  
EP-625924 A1 19941130 DW1995-01 B01D-005/00 Ger FD:  
Based on WO9315816 AP: 1993EP-0917376 19930204; 1993WO-  
EP00263 19930204 DSR: AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL  
SE  
EP-626005 A1 19941130 DW1995-01 C11D-011/00 Ger FD:  
Based on WO9316165 AP: 1993EP-0903932 19930209; 1993WO-  
EP00302 19930209 DSR: AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL  
SE  
EP-626006 A1 19941130 DW1995-01 C11D-011/00 Ger FD:  
Based on WO9316164 AP: 1993EP-0917387 19930204; 1993WO-  
EP00262 19930204 DSR: DE ES FR GB IT  
Priority n° : 1992DE-4208773 19920319; 1992DE-4204035  
19920212; 1992DE-4204090 19920212; 1992DE-4206050  
19920227; 1992DE-4206495 19920302; 1992DE-4206521  
19920302; 1992DE-4209434 19920319; 1992DE-4234376  
19921012; 1993CN-0101453 19930211; 1992DE-4209432  
19920324  
Covered countries : 42  
Publications count : 23  
Cited patents : DE2746927; GB2064346; US3325970;  
US4289577; DE4030688; WO9205849; EP-319819; FR2002088;  
US3946495; US4171243; US4376010

• Accession codes :

Accession N° : 1993-272606 [34]  
Related Acc. N° : 1993-265373 1993-  
265395 1993-272607 1993-272608 1993-  
272610 1993-272611 1993-272870 1993-  
272871 1994-151298  
Sec. Acc. n° CPI : C1993-121588  
Sec. Acc. n° non-CPI : N1993-209397

• Derwent codes :

Manual code : CPI: D11-D03 J08-F02  
Derwent Classes : A97 D15 D25 E19 J01  
J04 J08 Q76

• Update codes :

Basic update code : 1993-34  
Equiv. update code : 1993-36; 1993-37;  
1993-39; 1994-01; 1994-25; 1994-26; 1995-  
01; 1995-04; 1996-10; 1996-34; 1996-38;  
1997-29; 1998-13; 1999-53

---

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 42 06 050 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 42 06 050.8  
㉑ Anmeldetag: 27. 2. 92  
㉒ Offenlegungstag: 2. 9. 93

⑤1 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C11 D 1/12**  
C 11 D 11/02  
C 11 D 17/00  
// (C11D 1/12,3:20,  
3:37,3:22,1:72,1:66,  
3:10,3:04,3:08)B01F  
17/02,17/10,17/08,  
17/42,17/52,17/56

DE 42 06 050 A 1

㉑ Anmelder:

Cognis Gesellschaft für Bio- und Umwelttechnologie  
mbH, 4000 Düsseldorf, DE

㉒ Erfinder:

Fues, Johann Friedrich, Dr., 4048 Grevenbroich, DE;  
Rähse, Wilfried, Dr., 4000 Düsseldorf, DE; Paatz,  
Kathleen, Dr., 4000 Düsseldorf, DE; Poly, Wolfgang,  
Dr., 4000 Düsseldorf, DE; Gruber, Bert, Dr., 5012  
Bedburg, DE; Syldath, Andreas, Dr., 4000  
Düsseldorf, DE; Welper, Sven, 4300 Essen, DE

⑤4 Neuartige staubarme Aniontensidkonzentrate in Pulver- beziehungsweise Granulatform mit verbessertem  
Auflösevermögen in wäßrigen Medien

⑤7 Die Erfindung betrifft Aniontensidkonzentrate in Form  
fester rieselfähiger Pulver und/oder Granulate, die auch als  
Compounds in Abmischung mit weiteren für den Einsatz in  
Wasch- und/oder Reinigungsmitteln geeigneten Hilfs- und/  
oder Wertstoffen vorliegen können und durch Auftrocknung  
entsprechender wasserhaltiger Zubereitungen unter Ausbil-  
dung der Pulver- und/oder Granulatform hergestellt worden  
sind.

Die erfindungsgemäße Lehre ist dadurch gekennzeichnet,  
daß in den Konzentraten die Aniontensidverbindungen we-  
nigstens anteilsweise in Form ihrer wasch- und/oder reini-  
gungsaktiven Salze vorliegen, daß dabei weiterhin diese  
Aniontensidkonzentrate Schüttdichten von wenigstens etwa  
150 g/l aufweisen und durch Heißtrocknung der wasserhalti-  
gen Zubereitungen mit überhitztem Wasserdampf als Trock-  
nungsgas hergestellt worden sind. Bevorzugte Schüttdich-  
ten liegen oberhalb etwa 200 g/l und insbesondere bei  
wenigstens etwa 350 g/l. Bevorzugt ist weiterhin das schütt-  
und rieselfähige Gut durch Mitverwendung von staubbin-  
denden Hilfs- und/oder Wertstoffen und/oder mittels Regu-  
lierung des Restwassergehaltes als im wesentlichen staub-  
freies Material ausgebildet.

DE 42 06 050 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Die Erfindung betrifft eine neue Anbietungsform von wasch- und/oder reinigungsaktiven Aniontensidkonzentraten in Form rieselfähiger Pulver und/oder Granulate. Die Erfindung hat sich dabei insbesondere die Aufgabe gestellt, wasch- und/oder reinigungsaktive Aniontensidverbindungen in einer Anbietungsform verfügbar zu machen, die in der Kombination der Stoffeigenschaften in dieser Art bisher nicht zur Verfügung stehen. Die Erfindung will dabei insbesondere feinkörnige Pulver und/oder Granulate mit beliebig einstellbarem Aniontensidgehalt — der praktisch bis zum reinen Tensid beziehungsweise Tensidgemisch reichen soll — zur Verfügung stellen, die sich durch Staubarmut beziehungsweise Staubbefreiheit auszeichnen, hohe und dabei einstellbare Schüttdichten aufweisen, die deutlich über 150 g/l liegen können und gleichzeitig aber ein optimiertes Lösungsverhalten in wäßrigen Wasch- und/oder Reinigungsflotten besitzen.

Die Erfindung will in einer wichtigen Ausführungsform solche Aniontenside und/oder Aniontensidgemische zur Verfügung stellen, die sich durch mengenmäßig praktisch beliebige Verfügbarkeit auszeichnen, dabei auf niedrigerem Niveau der Gestehungspreise liegen können, den heutigen hochwertigen Anforderungen an ökologisch verträgliche Tenside beziehungsweise Tensidkomponenten optimal entsprechen und damit insbesondere geeignet sind, einen wesentlichen Beitrag zum heute angestrebten Austausch der Aniontenside auf Basis von Alkylbenzolsulfonaten zu leisten.

In besonderen Ausführungsformen geht die erfindungsgemäße Aufgabenstellung davon aus, bekannte Aniontenside aus Ausgangsmaterialien pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs als wesentliche Komponenten der neuen nicht staubenden Aniontensidkonzentrate verfügbar zu machen. Die Erfindung ist aber nicht auf diese Ausgangsstoffe pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs eingeschränkt. Auch entsprechende insbesondere ökologisch verträgliche Verbindungen synthetischen Ursprungs sind bevorzugte Haupt- und/oder Mischungskomponenten im Sinne des erfindungsgemäßen Handelns.

Die Schwierigkeiten der erfindungsgemäßen Aufgabenstellung werden an der nachfolgenden Problematik verständlich, die als beispielhafte Darstellung zu verstehen ist: Das Fachwissen der Wasch- und/oder Reinigungsmittel kennt heute eine Vielzahl von ökologisch akzeptablen mengenmäßig hinreichend verfügbaren und auch hinreichend preiswerten Aniontensidkomponenten aus dem Bereich der Sulfate und/oder Sulfonate oleophiler organischer Komponenten wie Fettsäuren, Fettalkohole, hinreichend langkettige Olefine und/oder Alkane und dergleichen. Als typische Beispiele seien benannt die Klasse der Halbestere der Schwefelsäure mit Fettalkoholen, insbesondere längerkettigen gesättigten Fettalkoholen, die unter dem Begriff der Fettalkoholsulfate (FAS) eine wichtige Rolle spielen, die sich davon ableitenden Fettalkoholethersulfate (FAES), die durch Alkoxylierung, insbesondere Ethoxylierung und/oder Propoxylierung von Fettalkoholen und nachfolgende Sulfatierung der so gebildeten Alkoholkomponenten hergestellt werden können.

Weitere wichtige Vertreter heute üblicher Aniontenside fallen in die Klasse der sulfonierten Fettsäuren beziehungsweise ihrer waschaktiven Salze sowie der zugehörigen sulfonierten Fettsäureester. Bekannte Tenside aus der zuletzt genannten Stoffklasse sind die alpha-

Sulfofettsäuremethylester beziehungsweise ihre Salze (MES) sowie die sich durch Esterspaltung und/oder unmittelbare alpha-Sulfonierung von Fettsäuren daraus ableitenden alpha-sulfonierten Carbonsäuren beziehungsweise ihre waschaktiven Salze, die unter dem Begriff "Di-Salze" bekannt geworden sind. Alle diese hier lediglich beispielhaft aufgezählten anion-tensidischen Verbindungen enthalten längerkettige organische Reste, beispielsweise des Bereiches von  $C_8-24$  insbesondere  $C_{12}-18$  und sind bekannte Mischungskomponenten in Wasch- und Reinigungsmitteln, in denen sie üblicherweise mit weiteren Tensiden, insbesondere nicht-tensidischen Charakters, mit organischen und/oder anorganischen Gerüst- beziehungsweise Buildersubstanzen sowie weiteren üblichen Mischungskomponenten verwendet werden.

Bis zum heutigen Tage bereitet es beträchtliche Schwierigkeiten, Aniontensidkonzentrate dieser Art in Form fester rieselfähiger und insbesondere staubfreier Pulver und/oder Granulate zur Verfügung zu stellen, die gleichzeitig ein hohes Schüttgewicht und das von der Praxis geforderte hohe und rasche Auflösungsvermögen in wäßrigen Flotten besitzen. Dabei wäre für die breite Einsetzbarkeit von beispielsweise pflanzlich und/oder tierisch basierten Aniontensiden auf Sulfat- und/oder Sulfonatbasis die Anbietungsform als staubfreies schütt- und rieselfähiges Feinpulver beziehungsweise Granulat mit hoher Auflösegeschwindigkeit die ideale Lösung. Wäßrige Pasten, wie sie bei der Herstellung der hier betroffenen aniontensidischen Verbindungen als primäre Reaktionsprodukte häufig anfallen, bringen für die technische Verarbeitung vielgestaltige Probleme, sowohl aus Überlegungen zur Stabilität als zum Handling dieser Anbietungsform. Alkylsulfatpasten sind einerseits hydrolysegefährdet, zum anderen zeigen alle Aniontensidpasten starke Viskositätsschwankungen in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt der jeweiligen wäßrigen Paste bis hin zur Unmöglichkeit, die wäßrigen Pasten durch Pumpen und Leitungen zu transportieren und damit beispielsweise zu dosieren.

Es ist bei diesem Sachverhalt nicht verwunderlich, daß zahlreiche Vorschläge bestehen, Aniontenside der erfindungsgemäß betroffenen Art in Feststoffform zu überführen. Insbesondere werden hier Compounds vorgeschlagen, die die Aniontenside in Abmischung mit Dispergatoren, Lösungsvermittlern und/oder einfach wasserlöslichen Salzen enthalten. Notwendig ist die Mitverwendung dieser Hilfsstoffe im Zusammenhang mit der Herstellung trockener Anbietungsformen nach dem Stand der Technik, weil die bisherige Trocknungstechnologie durch Heißtrocknung in Sprühtürmen und/oder im Wirbelbett zu Aniontensid-Produkten eingeschränkter Brauchbarkeit führt. Schwierigkeiten liegen insbesondere im Folgenden: Die Schwerlöslichkeit und Vergelungstendenz wichtiger Tensidkomponenten führt auch bei ihrer Überführung in einen feinkörnigen Trockenzustand zu vergleichsweise verzögert löslichen Trockenpulvern. Die Herstellung solcher Trockenpulver beispielsweise im Sprühturm führt beim Einsatz auch nur mäßiger Gehalte an Aniontensid im Einsatzgut zu teilweise extrem stark staubenden Pulvern. Hierdurch werden Sekundär-Störungen in beträchtlichem Ausmaß ausgelöst, beispielsweise wird bei Herstellung und Handhabung solcher Trockenpulver das Anlegen von Atemschutzmasken notwendig.

Eine besondere Schwierigkeit liegt aber darüber hinaus in der nachfolgenden Erscheinung: Aniontensidverbindungen der geschilderten Art können durch die an



sich bisher bekannte Trocknungstechnologie in Heißluft beziehungsweise in heißen Brenngasen in der heute üblichen Sprühturm-Technologie nur zu Pulverprodukten niedrigen Schüttgewichts aufgearbeitet werden. Auch die Mitverwendung von Hilfsstoffen, beispielsweise anorganischen Salzen als Beschwerungsmittel, führt nur zu einer beschränkten Anhebung der einstellbaren Schüttdichten des trockenen Tensidpulvers. Häufig liegen die Schüttdichten unter 100 g/l. Bei dem Versuch der Verfahrensoptimierung können beispielsweise im Fall der trockenen Pulver auf TAS-Basis Schüttdichten von maximal etwa 130 g/l eingestellt werden. Di-Salze der zuvor geschilderten Art lassen sich auch in Abmischung mit Hilfsstoffen als Trockenpulver nicht einmal mit solchen Schüttdichten erzeugen. Hier liegt die großtechnisch erreichbare Schüttdichte in der Regel deutlich unter 100 g/l.

Die Anmelderin beschreibt in ihrer älteren Anmeldung DE-A 40 30 688 ein Verfahren zur Gewinnung feinteiliger fester schütt- beziehungsweise rieselfähiger Wertstoffe oder Wertstoffgemische für Netz-, Wasch- und/oder Reinigungsmittel aus ihren wäßrigen Zubereitungen, wobei überhitzter Wasserdampf als trocknender Heißgasstrom eingesetzt und dabei die Trocknung des partikulären Gutes vor dessen Gefährdung durch thermische Einwirkung abgebrochen wird. Erforderlichenfalls wird dabei die lagerbeständige Schütt- beziehungsweise Rieselfähigkeit des derart partiell aufgetrockneten Gutes durch Zusatz solcher Mischungsbestandteile sichergestellt, die zur Bindung begrenzter Wassermengen befähigt sind.

In den älteren deutschen Patentanmeldungen der Anmelderin P 42 04 035.3 und P 42 04 090.6 werden vereinfachte und verbesserte Verfahren zur Trocknung von Wertstoffen für Wasch- und/oder Reinigungsmittel mit überhitztem Wasserdampf beschrieben. Die Lehre der im nachfolgenden geschilderten vorliegenden Erfindung knüpft an die Offenbarungen dieser genannten älteren Schutzrechtsanmeldungen der Anmelderin an. Zum Zwecke der Erfindungsoffenbarung wird hiermit die Lehre dieser drei älteren Anmeldungen ausdrücklich auch zum Gegenstand der vorliegenden Erfindungsoffenbarung gemacht.

#### Gegenstand der Erfindung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die im nachfolgenden geschilderten Aniontensidkonzentrate in Form fester rieselfähiger Pulver und/oder Granulate, die auch als Compounds in Abmischung mit weiteren für den Einsatz in Wasch- und/oder Reinigungsmitteln geeigneten Hilfs- und/oder Wertstoffen vorliegen können und durch Auftrocknung entsprechender wasserhaltiger Zubereitungen unter Ausbildung der Pulver- und/oder Granulatform hergestellt worden sind.

Im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre sind diese Aniontensidkonzentrate jetzt dadurch gekennzeichnet, daß sie die Aniontensidverbindungen wenigstens anteilsweise in Form ihrer wasch- und/oder reinigungsaktiven Salze enthalten, dabei Schüttdichten von wenigstens etwa 150 g/l aufweisen und durch Heißtrocknung der wasserhaltigen Zubereitungen mit überhitztem Wasserdampf als Trocknungsgas hergestellt worden sind. Bevorzugte Schüttdichten dieser Aniontensidkonzentrate liegen bei oder oberhalb etwa 200 g/l, vorzugsweise bei oder oberhalb etwa 300 g/l und insbesondere bei wenigstens etwa 350 g/l.

Die erfindungsgemäßen Aniontensidkonzentrate

zeichnen sich weiterhin insbesondere dadurch aus, daß sie wenigstens staubarm, in der bevorzugten Ausgestaltung praktisch völlig staubfrei sind. Sie können dabei in einer bevorzugten Ausführungsform dadurch gekennzeichnet sein, daß sie zur Einstellung dieser Stoffeigenschaften — auch eines feinsten Partikelgutes — als Mischungsbestandteile staubbindende Hilfs- und/oder Wertstoffe enthalten. Neben oder anstelle dieser Maßnahme kann erfindungsgemäß die Staubbefreiheit auch mittels Regulierung des Restwassergehaltes im schütt- und rieselfähigen Gut vorgesehen sein.

Die Erfindung betrifft in einer weiteren Ausführungsform das Verfahren zur Herstellung der Aniontensidkonzentrate mit der angestrebten Kombination von Stoffeigenschaften wie zuvor dargestellt. Schließlich betrifft die Erfindung in einer weiteren Ausführungsform die Verwendung dieser Aniontensidkonzentrate in Trockenform in insbesondere wäßrigen Wasch- und/oder Reinigungsmitteln, insbesondere zum wenigstens partiellen Austausch gegen Aniontenside auf ABS-Basis.

#### Einzelheiten zur Erfindung

Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß es durch Einhaltung der erfindungsgemäß definierten Elementenkombination und gegebenenfalls unter Berücksichtigung der nachfolgend im einzelnen geschilderten Zusatzelemente möglich wird, feste Aniontenside und entsprechende Aniontensidkonzentrate mit der angestrebten Summe von Produkteigenschaften auszurüsten beziehungsweise herzustellen, die seit Jahrzehnten von der Fachwelt gewünscht sind, bisher in dieser Kombination aber nicht verwirklicht werden konnten. Die aniontensidischen Materialien können in feinsten Pulverform durch Sprühtrocknung hergestellt werden. Die dabei anfallenden Pulver sind ebenso staubfrei wie die nach alter Technologie als praktisch einziger Ausweg angesehenen Tensidgranulate, deren Herstellung aus zuvor gewonnenen Pulvern nach alter Technologie einen zusätzlichen Arbeitsschritt benötigte. Die erfindungsgemäß definierten Aniontensidpulver zeichnen sich gleichzeitig durch hohe Schüttdichten aus, die eine Handhabung, die Verpackung und den Transport dieser Angebotsform sinnvoll und wirtschaftlich tragbar machen. Gleichzeitig sind die einstellbaren hohen Schüttgewichte im Sinne der heute gewünschten Herstellung von trockenen Anbietungsformen für Wasch- und Reinigungsmittel als sogenannte Schwerpulver wichtig für unmittelbar brauchbare Mischungskomponenten. Nach allen Erfahrungen der alten Technologie sollte eine solche Anbietungsform der Aniontensidfeststoffe dann aber mit dem Nachteil einer erschwerten oder wenigstens verzögerten Auflösbarkeit in wäßrigen Flotten verbunden sein. Erfindungsgemäß besteht dieser Nachteil nicht mehr oder ist zumindestens in einem solchen Ausmaß abgemildert, daß Einschränkungen für die praktische Handhabung und Verwertung der erfindungsgemäß definierten Aniontensidkonzentrate nicht mehr gegeben sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform liegt der Gehalt der erfindungsgemäß definierten Aniontensidkonzentrate an wasch- oder reinigungsaktiven Tensiden bei wenigstens etwa 20 Gew.-% und vorzugsweise bei wenigstens etwa 30 Gew.-% — Gew.-% bezogen jeweils auf feinkörniges Feststoffgut. Grundsätzlich kann der Tensidfeststoff als solcher das Pulver- beziehungsweise Granulat Korn bilden. Dabei ist allerdings in der Praxis

zu berücksichtigen, daß aus der Herstellung der Aniontenside im großtechnischen Maßstab in der Regel beschränkte Mengen an Restkomponenten — anorganische Salze, nichtsulfierte Restanteile und dergleichen — als in der Praxis akzeptable beziehungsweise irrelevante Verunreinigung im Tensidfeststoff vorliegen. Erfindungsgemäß sind dementsprechend Tensidgranulate besonders bevorzugt, deren Aktivgehalt an Aniontensiden im Bereich von etw 35 bis 95 Gew.-% liegt. Innerhalb dieses Bereiches können wieder solche Stoffe beziehungsweise Stoffgemische bevorzugt sein, in denen die Tensidkomponenten mehr als 50 Gew.-% ausmachen — Gew.-% wie zuvor auf feinkörniges Feststoffgut bezogen.

Die in diesen Feststoffen vorliegenden anionischen Tensidkomponenten können dabei bestimmte individuelle Wertstoffe der genannten Art sein, ebenso können aber praktisch beliebige Abmischungen von Wertstoffen der hier angesprochenen Tensidklasse vorliegen. Der Begriff des "Tensidgemisches" ist dabei in mehrfacher Weise zu verstehen: Schon innerhalb einer ausgewählten Klasse — beispielsweise der Fettalkoholsulfate und/oder Fettsäuresulfonate liegt in der Regel kein individualisierter Stoff im Sinne einer ausgewählten Verbindung vor. Die Verarbeitung der Einsatzstoffe pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs aber auch die Verarbeitung entsprechender synthetischer Ausgangsmaterialien führt zu Wertstoffen der betroffenen Art einer gewissen Bandbreite in der Zusammensetzung — beispielsweise bezüglich der C-Zahl in den Fettalkohol- und/oder Fettsäureresten.

Der Begriff der Tensidgemische beinhaltet insbesondere aber im Sinne der erfindungsgemäßen Definition auch die gezielte Vereinigung von Aniontensiden grundsätzlich unterschiedlicher Struktur. So kann es beispielsweise zweckmäßig sein, die klassischen waschaktiven Aniontenside auf TAS-Basis mit aniontensidischen Dispergatoren zu verschneiden, die beispielsweise auf Basis vergleichsweise kürzerkettiger Sulfate und/oder Sulfonate aufgebaut sein können. Andere Beispiele für wenigstens zwei unterschiedliche Aniontensidtypen sind Abmischungen von einerseits Di-Salzen — d. h. alpha-Sulfofettsäuresalzen, beispielsweise der Kettenlänge von C<sub>14</sub>—20, sowie andererseits Aniontensiden auf TAS-Basis und/oder auf Basis von Alkylestersulfonaten, insbesondere Methylestersulfonaten (MES).

Zur Lösung der Teilaufgabe staubfreie Pulver und/oder Granulate zur Verfügung zu stellen, sieht die Erfindung zwei Lösungsvorschläge vor, die auch miteinander in Kombination eingesetzt werden können.

Der eine Ansatz geht dabei von dem Vorschlag aus, gezielten Gebrauch von dem Restwassergehalt des zu trocknenden Gutes zu machen. Je nach der Beschaffenheit des im Einzelfall vorliegenden Feststoffgutes kann durch Regelung des Restwassers im Trockengut eine Staubbefreiheit wenigstens weitgehend zugänglich werden.

In einer wichtigen Ausführungsform sieht die Lehre der Erfindung allerdings vor, daß die Aniontensidkonzentrate Zusatzkomponenten in wechselnden Mengen enthalten können, die primär im erfindungsgemäßen Sinne der Beseitigung der Staubbildung beziehungsweise als staubbindende Hilfsmittel anzusehen sind. Dabei umfaßt die Erfindung hier jedoch ausdrücklich die Einarbeitung solcher Hilfsstoffe, die ihrerseits Wertstoffe im Sinne des Einsatzes in Wasch- und/oder Reinigungsmitteln beziehungsweise des gemeinsamen Einsatzes mit den jeweils betroffenen Aniontensidkomponenten

darstellen.

In dieser Ausführungsform kennzeichnen sich die feinpartikulären schütt- und rieselfähigen Aniontensidkonzentrate der Erfindung dadurch, daß sie als staubbindende Hilfs- und/oder Wertstoffe Mischungskomponenten in bevorzugt homogener Abmischung enthalten, die bei Raumtemperatur — gegebenenfalls in Gegenwart beschränkter Restwassermengen — flüssige und/oder wenigstens klebrige Beschaffenheit besitzen und dabei bevorzugt in solchen Mengen in das Tensidkonzentrat eingearbeitet sind, daß die geforderte Staubbefreiheit gewährleistet ist, ohne die Schütt- und Rieselfähigkeit nachhaltig zu behindern.

Geeignete staubbindende Hilfsstoffe können insbesondere bei Raumtemperatur wasserlösliche, wasseremulgierbare und/oder wasserquellbare Mischungskomponenten sein, die ihrerseits Monomerverbindungen, Oligomerverbindungen und/oder geeignet ausgesuchte Polymerverbindungen sind. Bevor auf charakteristische Beispiele für solche Hilfs- beziehungsweise Wertstoffe als Mischungskomponenten eingegangen wird, sei das der erfindungsgemäßen Lehre hier zugrundeliegende Arbeitskonzept erläutert: Die Hilfsstoffe lassen sich aufgrund ihrer Wasserlöslichkeit oder Wasseremulgierbarkeit, auf jeden Fall aber auch aufgrund ihrer Wasserquellbarkeit homogen in das aufzutrocknende Wirkstoffgemisch auf Aniontensidbasis einarbeiten. Wird in der nachfolgenden Trocknungsstufe im Sinne der Heißdampftrocknung aus den eingangs genannten und zur Vervollständigung der Erfindungs offenbarung zitierten älteren Anmeldungen der Anmelderin das wasserhaltige Einsatzgut dann im überhitzten Wasserdampfstrom partikulär und insbesondere feinpartikulär zerteilt und unter der Einwirkung des Heißdampfes getrocknet, so ist die zuverlässige und gleichmäßige Einmischung dieser staubbindenden Hilfsmittel in jedem Partikel in gleichmäßiger Verteilung sichergestellt. Durch die flüssige, zähflüssige oder wenigstens klebrige Konsistenz des Hilfsstoffes tritt im schließlich aufgetrockneten Partikel die staubbindende Wirkung dieses Zusatzstoffes in den Vordergrund. Durch geeignete Mengenwahl im eingesetzten Wirkstoffgemisch kann andererseits wiederum sichergestellt werden, daß der angestrebte Zustand der verklebungsfreien Schüttbarkeit beziehungsweise Rieselfähigkeit auch für beliebig lange Lagerungszeiträume aufrechterhalten bleibt. Die im jeweiligen Einzelfall einzustellenden Mischungsverhältnisse werden durch einfache Versuche unter Berücksichtigung des hier betroffenen Fachwissens aufgefunden.

Beispielhaft seien im nachfolgenden charakteristische Vertreter für solche staubbindenden Hilfs- beziehungsweise Wertstoffe zur Abmischung mit den Aniontensidkomponenten aufgezählt:

Geeignete wasserlösliche und unter Normalbedingungen fließfähige Komponenten sind polyfunktionelle schwerflüchtige Alkohole beziehungsweise deren Oligomere, wobei hier schon aus Kostengründen dem Glycerin beziehungsweise entsprechenden Oligoglycerinen besondere Bedeutung zukommen kann. Weitere Beispiele für entsprechende fließfähige und/oder wenigstens unter Einwirkung von Restwasser hinreichende Klebrigkeit verleihende Verbindungen sind Mischungskomponenten wie Oligomere und/oder Polymere von Ethylenglykol und/oder Propylenglykol. Insbesondere Polyethylenglykole — beispielsweise eines Molekulargewichtsbereiches bis etwa 10 000, vorzugsweise bis etwa 7 000, können Wertstoffe im Sinne des erfindungsgemä-

Ben Handelns sein, die — ebenso wie die zuvor erwähnten Vertreter Glycerin und/oder Oligoglycerine — nicht nur die gewünschte Staubbinding bewirken, sondern darüber hinaus Löslichkeitsvermittler und/oder Wertstoff im Rahmen der Wasch- und Reinigungsmittel sind. Typische Vertreter für geeignete Hilfsstoffe sind aber auch Mono- und/oder Oligoglycoside, wobei als Vertreter beispielhaft genannt seien, Glukose, Oligoglukosen, Zucker wie Succrose oder entsprechende höhere Ringzahlen umfassende Zucker, beziehungsweise Zuckerverbindungen, bis hin zu entsprechenden Polymerverbindungen von der Art der Stärke und/oder partiell abgebauter Stärke und Stärkederivate. Alle Verbindungen dieser Art zeichnen sich bekanntlich insbesondere in Gegenwart geringer Wassermengen durch eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Klebrigkeit aus, im praktischen Einsatz der Wasch- und Reinigungsmittel werden diese in geringsten Konzentrationen vorliegenden Komponenten unmittelbar von den wäßrigen Waschflotten aufgenommen und stören die angestrebten Wasch- beziehungsweise Reinigungsprozesse nicht.

In diesem Zusammenhang sei auf eine weiterführende Möglichkeit der hier besprochenen Ausgestaltung der Anionensidcompounds verwiesen: Heute finden ausgewählte Glycosidderivate als waschaktive Verbindungen zunehmende Bedeutung, die sich insbesondere als naturstoffbasierte Wertstoffe dieser Art auszeichnen. Angesprochen sind die Klassen der Alkylpolyglycosidverbindungen (APG) sowie der Ester beziehungsweise Partialester von Glycosiden, Zuckern und dergleichen mit bevorzugt längerketten Fettsäuren. Glycosidverbindungen der hier betroffenen Art kommt ausgesprochener Niotensidcharakter zu. Sie zeichnen sich darüber hinaus durch ausgeprägte leistungssteigernde Synergismen in Abmischung mit Anionensiden aus. Glycosidverbindungen der hier betroffenen Art sind als Feststoffe in der Regel trotz ihrer Substitution mit wasch- beziehungsweise reinigungsaktiven Kohlenwasserstoffresten von beispielsweise  $C_8-20$ , insbesondere  $C_{10-18}$  so hinreichend hygroskopisch, das sie beim homogen Einmischen in die anionensidischen Wertstoffe und bei der Auftrocknung entsprechender wäßriger Sturries zusätzlich die Funktion der zuverlässigen Bindung von pulverförmigen Bestandteilen übernehmen können. Die sich daraus ableitende Vielgestaltigkeit in der Steigerung der Wertigkeit eines entsprechenden Anionensid/Niotensid-Gemisches bedarf keiner weiteren Erläuterung.

Geeignete Mischungskomponenten für die zuverlässige Beseitigung des Staubproblems sind aber auch oligomere und/oder polymere Mischungskomponenten, die ihrerseits bevorzugt wenigstens wasserquellbar und/oder auch wasserlöslich sind. Auch hier kommt eine Vielzahl von Vertretern in Betracht, denen im Rahmen üblicher Wasch- und Reinigungsmittel wichtige Bedeutung zukommen kann. Als Beispiele seien benannt: Polyvinylpyrrolidon (PVP), Polyvinylalkohol (PVA), Polycarboxylatverbindungen, insbesondere synthetischen Ursprungs, die beispielsweise durch Polymerisation beziehungsweise Copolymerisation von (Meth)acrylsäure und Maleinsäure beziehungsweise Maleinsäureanhydrid erhalten werden können und als sogenannte Builder-Komponenten in heute üblichen Textilwaschmitteln eine beträchtliche Rolle spielen. Ein anderes wichtiges Beispiel für die Verbindungsklasse der zuletzt genannten Art sind Carboxylgruppen enthaltende Oligo- beziehungsweise Polyglycosen, wie sie durch gezielte Oxydation von Stärke unter Einführung der Carboxylgruppe in 6-Stellung am Glukosering erhältlich sind. Geeignet

sind weiterhin entsprechende wasserlösliche und/oder wasserquellbare Cellulosederivate, wie Methylcellulose, Carboxymethylcellulose, Hydroxyalkylcellulosen, wie Hydroxyethylcellulose und dergleichen.

Diese bisher lediglich beispielhaft aufgezählten Vertreter können durch beliebige andere Mischungskomponenten mit den angegebenen Stoffeigenschaften — insbesondere hinreichende Wasserlöslichkeit beziehungsweise Wasserquellbarkeit, sowie hinreichende Nichtflüchtigkeit unter den Aufarbeitungsbedingungen im überhitzten Wasserdampfstrom — ergänzt und/oder ersetzt werden. Auch hier gilt das einschlägige allgemeine Fachwissen.

Auf eine bestimmte weitere Klasse von Hilfsstoffen sei in diesem Zusammenhang getrennt eingegangen: Als Mischungskomponenten können insbesondere auch unter Normaltemperaturbedingungen fließfähige beziehungsweise hinreichend klebrige niotensidische Komponenten in Betracht kommen, die den zuvor bereits geschilderten Niotensiden auf Basis der Glycosidether beziehungsweise -ester nicht zuzuordnen sind. Lediglich beispielhaft sei auf die Klasse der Fettalkoholethoxylate mit beispielsweise 2 bis 40 EO-Einheiten, insbesondere 2 bis 20 EO-Einheiten im Molekül beziehungsweise auf entsprechende Ethoxylate von Fettsäuren, Fettaminen, Carbonsäureamide und/oder Alkansulfonamiden verwiesen. Die spezielle Lehre der eingangs genannten DE 40 30 688 der Anmelderin benennt im Zusammenhang mit dem dort offenbarten Trocknungsverfahren unter der Einwirkung von überhitztem Wasserdampf zahlreiche wichtige Unterklassen und spezielle Typen als Beispiele für solche niotensidischen Komponenten. Die Lehre der vorliegenden Erfindung geht unter anderem über die Offenbarung der älteren Anmeldung insoweit hinaus, als es erfindungsgemäß jetzt darauf abgestellt wird, geeignete niotensidischen Komponenten mit hinreichender Fließfähigkeit beziehungsweise Klebrigkeit in Gegenwart von Restwasser zur sicheren Bindung von unerwünschten Staubanteilen im Fertigprodukt einzusetzen, gleichzeitig aber die bisher im Feinstpulvertrocknungszustand nur als äußerst staubende Wirkstoffzubereitungen zugänglichen Anionenside in hohen Feststoffkonzentrationen zur Verfügung stellen zu können.

Als Anionensidverbindungen eignen sich wasch- und/oder reinigungsaktive Vertreter dieser Stoffklasse in breitem Umfange, wie sie der Fachwelt heute zur Verfügung stehen. Naturstoffbasierte Materialien sind wie bereits angegeben ebenso geeignet wie entsprechende Folgeprodukte der synthetischen Chemie. Bevorzugte Anionenside zeichnen sich durch erhöhte ökologische Verträglichkeit aus und sind insbesondere zum anteilsweisen und/oder vollständigen Austausch des anionensidischen Wirkstoffes auf ABS-Basis geeignet.

Besonders wichtige Anionensidverbindungen für die Lehre der Erfindung sind Fettalkoholsulfate, Fettalkoholethersulfate, Olefin- und/oder Alkansulfonate, Fettsäureestersulfonate, sulfurierte Fettsäuretriglyceride und/oder Glycerinfettsäure-Partialester-Sulfate. Ein anderes wichtiges Beispiel für Anionenside im Sinne des erfindungsgemäßen Handelns sind Bernstein säurehalbersulfonate, die in ihrer Estergruppierung einen hinreichend oleophilen Rest — beispielsweise einen Fettalkoholrest mit 6 bis 20 C-Atomen, insbesondere 10 bis 16 C-Atomen — aufweisen. Besonders wichtige Vertreter der Fettsäureestersulfonate sind die bekannten Anionenside auf Basis von alpha-Sulfofettsäure-niedrigalkylestern beziehungsweise ihre Salze, wobei hier wieder-

um die wichtigsten Vertreter die alpha-Sulfofettsäuremethylester (MES) sind. Charakterische Vertreter für Fettsäuresulfonate sind alpha-Sulfofettsäuren beziehungsweise ihre wasch- beziehungsweise reinigungsaktiven Salze, die in der Fachwelt als "Di-Salze" bekannt sind und aus freien Fettsäuren und/oder aus entsprechenden alpha-Sulfofettsäureestern durch Esterspaltung zugänglich sind. Sulfurierte Fettsäuretriglyceride sind bekanntlich Umsetzungsprodukte natürlicher Fette und/oder Ole mit insbesondere  $\text{SO}_3$ , die als mehrkomponentige Wirkstoffmischungen aus Sulfaten und Sulfonaten anfallen und beispielsweise beschrieben sind in den Schutzrechtsanmeldungen der Anmelderin DE 39 36 001 und 39 41 365.

Die wasch- und/oder reinigungsaktiven Aniontenside liegen üblicherweise in Form ihrer Alkali- und/oder Amoniumsalze beziehungsweise als lösliche Salze organischer Basen vor. Besonders wichtige Alkalisalze sind bekanntlich die Natriumsalze und die entsprechenden Kaliumsalze.

Die Lehre der Erfindung umfaßt die Abmischung der Aniontensidverbindungen und ihre Abmischungen mit den bisher aufgezählten Mischungskomponenten insbesondere organischer Natur, auch in Abmischung mit anorganischen Mischungsbestandteilen. Hierbei kann es sich bevorzugt um entsprechende Komponenten aus dem Bereich üblicher Bestandteile von Wasch- und/oder Reinigungsmitteln handeln, die zweckmäßigerweise ebenfalls homogen in die Pulver und/oder Granulate eingearbeitet sind. Als Beispiele für solche wasserlöslichen anorganischen Mischungskomponenten seien wasserlösliche Salze wie Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat und/oder Natriumsulfat aber auch wasserlösliche Natriumsilikate, insbesondere die für Wasch- und Reinigungsmittel typischen Wassergläser benannt. Neben oder anstelle solcher wasserlöslicher anorganischer Komponenten können wasserunlösliche Mischungskomponenten in die pulverförmigen Aniontensidagglomerate eingearbeitet sein. Als Beispiel seien hier benannt: Synthetische Zeolithverbindungen insbesondere Zeolith-NaA in Waschmittelqualität und einem Calciumbindevermögen im Bereich von 100 bis 200 mg  $\text{CaO/g}$  – vergleiche hierzu die Angaben der DE 24 12 837. Die Besonderheit für erfindungsgemäß ausgestaltete Aniontensidkonzentrate wird gerade aus der Mitverwendung solcher unlöslicher anorganischer Bestandteile ersichtlich: Wird beispielsweise TAS zusammen mit Zeolith-NaA einem konventionellen Sprühtrocknungsverfahren unterworfen, so zieht die waschaktive TAS-Komponente derart fest und in so dünner Schicht auf die Zeolithteilchen auf, daß im nachfolgenden Einsatz substantielle Anteile der Waschkraft sich nicht mehr in der wäßrigen Flotte ausbilden können. In den erfindungsgemäß definierten und im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre hergestellten Aniontensidkonzentraten ist diese Negativwirkung des Zeolithzusatzes nicht oder zumindestens in einem sehr stark verminderten Ausmaß gegeben. Weitere Beispiele für wasserunlösliche mögliche Mischkomponenten sind feinteilige quellfähige Schichtsilikate von der Art entsprechender Montmorillonite, beispielsweise Bentonit.

Zu den möglichen Ausführungsformen des Heißdampf-Trocknungsverfahrens wird auf die genannten älteren Anmeldungen und insbesondere auf die Anmeldungen gemäß deutscher Patentanmeldungen P 42 04 035.3 und P 42 04 090.6 verwiesen. Zur Vervollständigung der Erfindungsoffenbarung auch im Rahmen der vorliegenden Anmeldung sei hier lediglich auf eine

Auswahl besonders wichtiger Verfahrensparameter eingegangen:

Die Arbeitsbedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens ermöglichen den Einsatz hoher Temperaturen der im Kreislauf geführten Wasserdampfphase im Bereich des Trocknungsschrittes der Sprühtrocknung. In der Regel liegen die Arbeitstemperaturen des Einsatz-Dampfes oberhalb  $150^\circ\text{C}$  und vorzugsweise bei wenigstens etwa  $200^\circ\text{C}$  in der Gasphase. Dabei können Arbeitstemperaturen von  $250^\circ\text{C}$  und darüber besonders interessant sein, wobei insbesondere auch der Temperaturbereich von wenigstens  $300^\circ\text{C}$ , insbesondere  $300-380^\circ\text{C}$  in Betracht kommt. Für viele Fälle sind Arbeitstemperaturen im Bereich von etwa  $270-350^\circ\text{C}$  in der Wasserdampfphase besonders geeignet. Dabei beziehen sich alle diese Temperaturangaben jeweils auf die Temperatur des der Sprühzone im Gleich- oder Gegenstrom zugeführten auf Optimal-Temperatur aufgeheizten Wasserdampfstromes. In an sich bekannter Weise sinkt im Verlaufe des Verweilens mit dem nassen beziehungsweise feuchten Gut die Temperatur des Wasserdampfes. Weitgehend energetische Überlegungen – insbesondere auch zu der beabsichtigten Weiterverwendung des auszukreisenden Dampfteilstromes – bestimmen die Mengenverhältnisse zwischen der zu verdampfenden flüssigen Wassermenge und der zugeführten Menge des überhitzten Wasserdampfes. Möglich sind hier Ausführungsformen, die nur eine beschränkte Absenkung der Dampftemperatur nach Verlassen der Sprühzone beispielsweise auf Werte im Bereich von etwa  $190-250^\circ\text{C}$  beinhalten, während in anderen Ausführungsformen eine weiterführende Ausnutzung der thermischen Energie des Wasserdampfes bis zu einer Absenkung der Dampftemperatur in die Nähe der Kondensationstemperatur unter Verfahrensbedingungen –  $100$  bis  $110^\circ\text{C}$  – zweckmäßig beziehungsweise vorteilhaft sein kann. Im einzelnen werden diese Detailfragen durch die Ausgestaltung des Kreislaufverfahrens in seiner Gesamtheit mitbestimmt. Entsprechende Überlegungen gelten für den Einsatz von überhitztem Wasserdampf als Heißgas in einer gegebenenfalls vorgesehenen Nachtrocknungsstufe im Wirbelschichtverfahren. Auch die zuvor angegebenen Zahlenwerte gelten hier sinngemäß.

Grundsätzlich gilt für diese Überlegungen, daß im geschlossenen System mit einem Wasserdampf-Kreislaufstrom gearbeitet wird, dem der verdampfte Wasseranteil des Einsatzgutes entzogen wird, während der insbesondere im Trocknungsschritt abgegebene Energiebetrag dem Kreislaufstrom auf direktem oder bevorzugt indirektem Weg wieder zugeführt wird. Der abgezogene Wasserdampfteilstrom wird nach der Reinigung von mitgetragenen Gutanteilen in einer wichtigen Ausführungsform als Brauchdampf anderweitiger Verwendung zugeführt, nachdem gewünschtenfalls zunächst Druck und Temperatur dieses Dampfteilstromes den dort geforderten Bedingungen angeglichen worden sind. In einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann es zweckmäßig sein, wenigstens einen Anteil dieses abgezogenen Dampfteilstromes zu kondensieren, um damit beispielsweise eine Naßwäsche des abgezogenen Dampfteilstromes und dessen Reinigung von mitgetragenen Gutanteilen zu bewirken. Die dabei anfallende wäßrige Flüssigphase kann zusammen mit den darin vorliegenden ausgekreisten Wertstoffanteilen in das Trocknungsverfahren zurückgeführt werden. In diesem Zusammenhang ist es beispielsweise möglich, dampfförmige Anteile des aus-

gekreisten Gasstromes zur Aufkonzentrierung einer solchen Waschflüssigphase einzusetzen. Die zurückgeführten Flüssiganteile mit Wertstoffgehalten können unmittelbar der Sprühzone zugeführt oder zunächst mit den wäßrigen Frischzubereitungen vermischt und in dieser Form zur Trocknung in die Sprühzone eingegeben werden.

Eine besonders interessante Ausführungsform der erfindungsgemäßen Lehre sieht die Rückgewinnung und Verwertung der Kondensationswärme des aus dem Kreislauf ausgeschleusten Wasserdampfanteiles vor. Durch den Einsatz geeigneter Arbeitsschritte kann dabei die Recyclisierung auch der geringen Wertstoffanteile sichergestellt werden, die über den ausgeschleusten Heißdampfstrom den primären Kreislauf des Dampfes verlassen haben. Hier kann beispielsweise unter Ausnutzung der Kondensationswärme des ausgeschleusten Dampfanteiles wie folgt gearbeitet werden:

In einer bevorzugt mehrstufigen Eindampfanlage wird unter Ausnutzung der Kondensationswärme des abgezogenen Dampfteilstromes das Dampfkondensat aufkonzentriert. Das dabei anfallende Restkonzentrat wird in den Verfahrensprimärkreislauf zurückgeführt. Insbesondere kann dieses Restkonzentrat dem durch überhitzten Heißdampf zu trocknenden Wertstoffslurry zugegeben werden.

Falls erforderlich, kann bei der Kondensation des aus dem Primärkreislauf ausgeschleusten Heißdampfes eine hier gegebenenfalls anfallende mit geringsten Wertstoffmengen beladene Restgasphase einem nachfolgenden Aufarbeitungsschritt — beispielsweise einer Verbrennung, der Behandlung in Biofiltern oder in Waschanlagen — zugeführt werden. Durch eine solche Kombination der Maßnahmen eines praktisch vollständigen Recyclisierens der jeweiligen Teilströme und der zuverlässigen Vernichtung von letzten Restspuren ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren auf dem hier betroffenen Arbeitsgebiet großtechnischer Fertigung erstmalig die Möglichkeit Wertstoffe und Wertstoffgemische aus dem Gebiet der Wasch- und Reinigungsmittel Abluftfrei und frei von beladenem Abwasser zu gewinnen.

Auch unter den erfindungsgemäßen Arbeitsbedingungen kann die Trocknung mit dem überhitzten Wasserdampf einerseits als Sprühtrocknung und/oder andererseits aber auch als Trocknung in Wirbelschicht vorgenommen werden. Vergleichsweise hoch wasserhaltige Einsatzmaterialien liegen beispielsweise als fließfähige und versprühbare wäßrige Lösungen, Emulsionen und/oder Suspensionen der aufzutrocknenden Wertstoffe beziehungsweise Wertstoffgemische vor. Einsatzmaterialien dieser Art werden in einer wichtigen Ausführungsform der an sich bekannten Technologie der Sprühtrocknung unterworfen. Die Sprühtrocknung kann in entsprechend ausgerüsteten Sprühtürmen in Gleichstrom- oder in Gegenstromfahrweise vorgenommen werden. Die Anwendung des Gegenstromprinzips ist auch im Rahmen des erfindungsgemäßen Arbeitens mit überhitztem Wasserdampf als Trocknungsheizgas in der Regel bevorzugt.

Beim Arbeiten unter den Bedingungen der Sprühtrocknung wird es erfindungsgemäß bevorzugt den direkten oder bevorzugt indirekten Energieeintrag zur Zuführung der Verdampfungsenergie in den Dampfkreislauf wenigstens überwiegend außerhalb der Trocknungszone vorzunehmen. Auf diese Weise wird das aus der konventionellen Sprühtrocknung bekannte Ergebnis sichergestellt, das fließfähige nasse Einsatzmaterial in feiner Partikelform ohne nennenswertes Verkleben

der Partikel miteinander oder wenigstens unter einer steuerbaren Einstellung der Partikelgröße aufzutrocknen. Der außerhalb der Sprühtrocknungszone am Dampfkreislauf vorgenommene Energieeintrag kann in jeder bekannten beliebigen Form der indirekten Wärmeübertragung vorgenommen werden. Als Beispiel sei die Verwendung von Rohrbündelsystemen erwähnt, die einerseits von Heizgasen beliebigen Ursprungs und andererseits — aber getrennt von diesen Heizgasen — von dem aufzuheizenden Wasserdampfstrom durchströmt werden.

In einer besonders wichtigen Ausführungsform der Erfindung wird dieser indirekte Energieeintrag in den Dampfkreislaufstrom mittels eines oder mehrerer integrierter Brenner mit indirekter Wärmeübertragung auf den Dampfstrom vorgenommen, wobei Brennerseitig die heißen Verbrennungsgase unmittelbar in den Wärmeaustauscher eingeleitet werden, der in den Dampfkreislaufstrom integriert ist. Die Temperatur der Verbrennungsgase kann dabei beispielsweise im Bereich von etwa 400 bis 1 000°C und insbesondere im Temperaturbereich von etwa 650 bis 960°C liegen. Zur optimalen Wärmeausnutzung und damit zur Kostensenkung des Gesamtverfahrens kann es zweckmäßig sein, eine anteilige, bevorzugt möglichst weitgehende Kreislaufführung auch der Rauchgase vorzusehen. So können beispielsweise wenigstens 30 Vol.-% und vorzugsweise mehr als 40 Vol.-% der heißen Rauchgase nach dem Verlassen des integrierten Wärmeaustauschers im Kreislauf zur weiteren Energieverwertung wieder zurückgeführt werden. Vorzugsweise liegt die Menge der Rauchgaskreislaufführung bei mehr als 60 Vol.-% und dabei häufig im Bereich von etwa 70 Vol.-% der zugeführten Verbrennungsgase. Zum Betrieb des Brenners sind alle üblichen Brenngase, insbesondere Erdgas oder vergleichbare niedere Kohlenwasserstoffe beziehungsweise Kohlenwasserstoffgemische und/oder Wasserstoff geeignet.

Wird andererseits das erfindungsgemäße Trocknungsprinzip im Rahmen einer Wirbelschichttrocknung eingesetzt, so kann hier die erforderliche Aufheizung des Trocknungsgases auf Dampfbasis sowohl außerhalb der Trocknungszone als auch mit Wärmeaustauscherelementen bewirkt werden, die in das Wirbelbett integriert sind. Dabei können auch diese beiden Mechanismen der Gasaufheizung miteinander verbunden werden.

Das erfindungsgemäß bevorzugte Arbeiten im Bereich des Normaldrucks ermöglicht den vergleichsweise komplikationslosen Betrieb auch in großtechnischen Anlagen mit den geforderten hohen Stoffdurchsätzen pro Zeiteinheit. Die erfindungsgemäß bevorzugte Maßnahme des leicht angehobenen Innendrucks verhindert zuverlässig das unerwünschte Einbrechen von Fremdgas, insbesondere von Luft, in das mit Wasserdampf erfüllte Kreislaufsystem. Sekundärschädigungen der angestrebten hochwertigen Produktbeschaffenheit können damit zuverlässig ausgeschlossen werden. Geeignete Arbeitsdrücke liegen beispielsweise im Bereich bis etwa 150 cm Wassersäule, zweckmäßig bis etwa 75 cm Wassersäule und vorzugsweise unterhalb 50 cm Wassersäule. Der Bereich von etwa 5 bis 15 cm Wassersäule System-Innendruck kann besonders bevorzugt sein. Die Trocknung mit überhitztem Wasserdampf im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre ist prinzipiell natürlich auch bei Unterdrucken, insbesondere im Bereich mäßiger Unterdrücke, möglich, erfordert dann aber einen erhöhten technischen Aufwand zur Sicherstellung des Aus-

schlusses möglicher Schadstellen im Kreislaufsystem, durch die unerwünschte Lufteinbrüche ausgelöst würden.

## Beispiele

5

## Beispiel 1

In einem Versuchssprühturm im Technikumsmaßstab vom Typ "Minor Produktion" der Firma Niro-Atomizer wurde ein Slurry des Natriumsalzes einer C<sub>16</sub>/C<sub>18</sub>-Alpha-Sulfofettsäure mit einem Trockensubstanzgehalt von 36,5% zu einem Tensidpulver mit dem Schüttgewicht 370 g/l umgewandelt. An dem Ausgangsslurry wurden die folgenden Kennzahlen gemessen:

Waschaktive Substanz nach Epton 26,3%, bezogen auf Slurry.

Unsulfofettierte Fettsäure 2,09%.

Natriumsulfat 3,1%.

Natriumchlorid 2,2%.

Sulfiergrad 89,6%.

Die folgenden Betriebsparameter wurden eingestellt:

Drehzahl des Rotationszerstäubers 25 000 Umdrehungen pro Minute.

Dampfeintrittstemperatur um 300°C.

Dampfaustrittstemperatur um 200°C.

Turmdruck 16 mbar.

Feedpumpendruck 0,2 bar.

Feedtemperatur 80°C.

Feedmenge 8 kg pro Stunde, während des Versprühens gesteigert bis auf 18 kg pro Stunde.

Dampfmenge etwa 500 m<sup>3</sup> pro Stunde.

Das erhaltene Produkt hatte einen Trockensubstanzgehalt von 99,8% und ein Schüttgewicht von 370 g/l. Es zeigte sehr günstige Auflöseseigenschaften bei Zugabe zu Wasser.

## Beispiel 2

Es wurde wie in Beispiel 1 gearbeitet. Aufgetrocknet wurde im Slurry mit 36% Feststoffgehalt, der das oben genannte Natriumsalz einer C<sub>6</sub>/C<sub>18</sub>-Alpha-Sulfofettsäure (mit Beimengungen) und Polyethylenglykol mit Molekulargewicht 2000 im Gewichtsverhältnis der Trockensubstanzen von 9:1 enthielt. Die Turmeintrittstemperatur lag bei 300°C; die Austrittstemperatur bei 210°C; alle anderen Parameter waren vergleichbar. Das Produkt wies einen Trockensubstanzgehalt von 99 Gew.-% auf; das Schüttgewicht betrug 290 g/l.

## Patentansprüche

1. Aniontensidkonzentrate in Form fester rieselfähiger Pulver und/oder Granulate, die auch als Compounds in Abmischung mit weiteren für den Einsatz in Wasch- und/oder Reinigungsmitteln geeigneten Hilfs- und/oder Wertstoffen vorliegen können und durch Auftrocknung entsprechender wasserhaltiger Zubereitungen unter Ausbildung der Pulver- und/oder Granulatform hergestellt worden sind, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Aniontensidverbindungen wenigstens anteilsweise in Form ihrer wasch- und/oder reinigungsaktiven Salze enthalten, dabei Schüttdichten von wenigstens etwa 150 g/l aufweisen und durch Heißtrocknung der wasserhaltigen Zubereitungen mit überhitztem Wasserdampf als Trocknungsgas hergestellt worden sind.

2. Aniontensidkonzentrate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Schüttdichten oberhalb etwa 200 g/l, vorzugsweise oberhalb etwa 300 g/l und insbesondere von wenigstens etwa 350 g/l aufweisen.

3. Aniontensidkonzentrate nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch Mitverwendung von staubbindenden Hilfs- und/oder Wertstoffen und/oder mittels Regulierung des Restwassergehaltes als im wesentlichen staubfreies schütt- und rieselfähiges Gut ausgebildet sind.

4. Aniontensidkonzentrate nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ihr Gehalt an wasch- und/oder reinigungsaktiven Tensiden wenigstens etwa 20 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens etwa 30 Gew.-% beträgt und insbesondere im Bereich von etwa 35 bis 95 Gew.-% liegt, und dabei in besonders bevorzugten Ausführungsformen der Gehalt an Tensidkomponenten mehr als 50 Gew.-% — Gew.-% bezogen jeweils auf feinkörniges Feststoffgut — ausmacht.

5. Aniontensidkonzentrate nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als staubbindende Hilfs- und/oder Wertstoffe Mischungskomponenten in bevorzugt homogener Abmischung enthalten, die als solche bei Raumtemperatur — gegebenenfalls in Gegenwart beschränkter Restwassermengen — flüssige und/oder wenigstens klebrige Beschaffenheit besitzen und dabei bevorzugt in solchen Mengen in das Tensidkonzentrat eingearbeitet sind, daß die geforderte Staubbefreiheit gewährleistet ist, ohne die Schütt- und Rieselfähigkeit nachhaltig zu behindern.

6. Aniontensidkonzentrate nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als staubbindende Hilfsstoffe bei Raumtemperatur wasserlösliche, wasseremulgierbare und/oder wasserquellbare monomere, oligomere und/oder polymere Mischungskomponenten wie Glycerin, Oligoglycerine, Polyethylenglykole und/oder Polypropylenglykole, Mono- und/oder Oligoglycoside beziehungsweise entsprechende Glycosidverbindungen, hier insbesondere wasch- und/oder reinigungsaktive Alkylglycosidverbindungen, wasserquellbare und/oder wasserlösliche Oligomer- und/oder Polymerverbindungen wie Polyvinylpyrrolidon (PVP), Polyvinylalkohol (PVA), Polycarboxylate beziehungsweise Cellulosederivate wie Methylcellulose, Carboxymethylcellulose, Hydroxyalkylcellulose, aber auch weitere bei Raumtemperatur und/oder in Gegenwart von Restwasser fließfähige beziehungsweise klebrige Komponenten mit Tensidcharakter, insbesondere entsprechende Niotenside, vorliegen.

7. Aniontensidkonzentrate nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie als wasch- und/oder reinigungsaktive Aniontensidverbindungen Fettalkoholsulfate (FAS), Fettalkohol-Ethersulfate (FAES), Olefin- und/oder Alkansulfonate, Fettsäureestersulfonate, insbesondere alpha-Sulfofettsäure-niedrigalkylester beziehungsweise ihre Salze, Fettsäuresulfonate, insbesondere alpha-Sulfofettsäuren beziehungsweise ihre Salze (Di-Salze), Bernsteinsäurehalbester-Sulfonate, sulfierte Fettsäuretriglyceride und/oder Glycerin/Fettsäure-Partialester-Sulfate enthalten.

8. Aniontensidkonzentrate nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die wasch- und/oder reinigungsaktiven Aniontenside in Form ihrer

Alkali- und/oder Ammoniumsalze beziehungsweise als lösliche Salze organischer Basen vorliegen.

9. Aniontensidkonzentrate nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens zwei unterschiedliche Aniontensid-Typen, zum Beispiel FAS und Di-Salze oder MES und Di-Salze, in bevorzugt homogener Abmischung miteinander vorliegen. 5

10. Aniontensidkonzentrate nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie neben den Tensiden und gegebenenfalls vorliegenden organischen Mischungskomponenten anorganische Mischungsbestandteile, bevorzugt aus dem Bereich üblicher Bestandteile von Wasch- und/oder Reinigungsmitteln — weiterhin bevorzugt ebenfalls homogen in die Pulver- und/oder Granulate eingearbeitet — enthalten. 10 15

11. Aniontensidkonzentrate nach Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie wasserlösliche anorganische Komponenten wie Natriumcarbonat, Natriumsulfat und/oder Wasserglas in Abmischung mit den Tensidkomponenten enthalten. 20

12. Verfahren zur Herstellung der Aniontensidkonzentrate in Pulver- und/oder Granulatform nach Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man wäßrige Lösungen, Emulsionen und/oder Suspensionen der Tenside beziehungsweise Tensidgemische und der gegebenenfalls mitverwendeten Hilfs- und/oder Wertstoffe den Bedingungen der Trocknung mit überhitztem Wasserdampf in einer Sprühzone und/oder in Wirbelschicht unterwirft. 25 30

13. Verwendung der Aniontensidgemische nach Ansprüchen 1 bis 11 in Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere zum wenigstens partiellen Austausch gegen Aniontenside auf Basis Alkylbenzolsulfonat. 35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

---

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**